

海水中铀的富集研究*

I. 氢氧化铝-二氧化锰复合富集剂的制备和铀的富集

周仲怀 徐丽君 刘兴俊

(中国科学院海洋研究所)

氢氧化铝作为铀的富集剂研究, 约有10年的时间。它具有资源丰富、成本低、海水温度无影响和对海水无污染等优点。其缺点是, 富集铀量还不够高, 机械强度不够好, 在海水中损失较大。如能加以改进, 则氢氧化铝有可能是一种较好的富集剂。为了改进这些缺点, 我们重点研究了氢氧化铝复合富集剂。

本文主要报道氢氧化铝-二氧化锰复合富集剂的制备方法及其富集铀的研究结果。

一、试验方法

(一) 试剂和仪器

1. 试剂: 3% H_2O_2 溶液(A. R.); 1.6% 和5% $KMnO_4$ 溶液(A. R.); 0.1M¹⁾ $NaHSO_3$ 溶液(A. R.); 1:4 氨水(A. R. 或其它级均可); 0.5M $Al_2(SO_4)_3$ 溶液(精制工业品); 5% $MnSO_4$ 溶液(A. R.)。

2. 仪器: 72型分光光度计。

(二) 二氧化锰的制备方法和复合富集剂的制备

1. 二氧化锰的制备方法

A. 在一定体积²⁾的烧杯中加入一定体积的1.6% $KMnO_4$ 溶液, 边搅拌边加入3% H_2O_2 溶液, 至 $KMnO_4$ 溶液的颜色完全退色为止。当二氧化锰完全沉淀后, 经过滤, 将沉淀转入

0.5 M 的 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中, 备用。

B. 在一定体积的烧杯中加入一定体积的5% $KMnO_4$ 溶液, 边搅拌边加入0.1 M $NaHSO_3$ 溶液, 至 $KMnO_4$ 溶液的颜色完全退色为止, 沉淀过滤后, 将其转移入0.5 M $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中, 备用。

C. 在一定体积的烧杯中先加入一定体积5% $KMnO_4$ 溶液, 放在恒温水浴锅中, 在35°C 下, 边搅拌边加入5% $MnSO_4$ 溶液, 沉淀完全后, 恒温放置一昼夜, 过滤沉淀, 将其转移入0.5 M $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中, 备用。

2. 复合富集剂的制备

A. 先沉淀二氧化锰, 再将此沉淀转移入 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中, 然后边搅拌边沉淀氢氧化铝而制成复合富集剂。

B. 在 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中加入一定体积的 $KMnO_4$ 溶液或 $NaHSO_3$ 溶液, 先边搅拌边沉淀二氧化锰, 然后再沉淀氢氧化铝而制成复合富集剂。

C. 沉淀氢氧化铝后, 再加入一定体积的 $KMnO_4$ 溶液或 $NaHSO_3$ 溶液, 沉淀二氧化锰后制成复合富集剂。

为了与用纯二氧化锰制备的复合富集剂进行比较, 我们将软锰矿分别以酸、碱处理, 取一定量的软锰矿加入到0.5 M $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中, 然后沉淀氢氧化铝而制成复合富集剂。

* 本文承纪明侯教授审阅, 谨致谢忱。

1) M为摩尔浓度。

2) 一定体积数由试验具体情况决定(下均同)。

(三) 富集铀的装置和通海水方式

在內径为 1 厘米的玻璃离子交换柱內装入 2 克复合富集剂，海水从柱的下端进入，与复合富集剂接触而产生富集作用。用水泵将海水打入水塔，不经过滤，直接流入离子交换柱中进行富集。在海水流入和流出水塔过程中保持恒定水位。

(四) 铀的测定方法

我们用偶氮氯磷Ⅲ分光光度法测定富集铀的样品。称取 200 毫克通海水后的富集剂，放入 100 毫升三角烧瓶中，加入 20 毫升 10% 的 Na_2CO_3 溶液，90℃ 恒温 3 小时。取出后将溶液转移到 25 毫升容量瓶中，取 5 毫升分析。

二、结果与讨论

1. 用三种方法制备的二氧化锰与氢氧化铝制得的富集剂，其富集铀的结果见表 1—3。由结果可知，表 2 所用方法富集铀的量最高，但其富集铀后的回收率是低的，一般低于 50%；用表 1 的方法即 H_2O_2 加 KMnO_4 制备的二氧化锰与氢氧化铝复合富集剂，其回收率较高，一般在 80% 左右。因而，实得的铀还是用表 1 方法制备的复合富集剂的铀量高。从实用的观点来看，对于一种复合富集剂，还必须考虑其回收率的高低，这也是衡量富集剂能否用于工业化提铀的一个重要指标。

2. 由表 1 可知，复合富集剂富集铀量的高低也与制备时纯二氧化锰加入的先后次序有关。

表 1 用二-1-A 法制备的复合富集剂富集铀的结果

编 号	制 备 方 法	铀 浓 度 ($\mu\text{g}/\text{g}$ 复富) ¹⁾	备 注
80-3-1 ₁	见实验方法二-1-A	198.5	} 富集剂回收率 } 可达 80% ²⁾
80-3-1 ₂	同 80-3-1 ₁ ，沉淀在 120℃ 烘干	200.0	
80-3-2 ₁	除加入 KMnO_4 溶液体积不同外，其余均同 80-3-1 ₁	177.5	
80-3-2 ₂	同 80-3-2 ₁ ，沉淀在 120℃ 烘干	182.5	
80-3-3 ₁	除 KMnO_4 溶液体积不同外，其它条件均同 80-3-1 ₁	175.5	
80-3-3 ₂	同 80-3-3 ₁ ，沉淀在 120℃ 烘干	180.5	
80-3-4 ₁	见实验方法二-1-A	187.5	
80-3-4 ₂	同 80-3-4 ₁ ，沉淀在 120℃ 烘干	192.5	
80-3-5 ₁	除 KMnO_4 溶液体积不同外，其余条件均同 80-3-4 ₁	187.5	
80-3-5 ₂	同 80-3-5 ₁ ，沉淀在 120℃ 烘干	176.5	
80-3-6 ₁	除 KMnO_4 溶液体积不同外，其它条件均同 80-3-4 ₁	155.0	
80-3-6 ₂	同 80-3-6 ₁ ，沉淀在 120℃ 烘干	175.0	
80-6-2 ₁	见实验方法二-2-C	179.0	
80-6-2 ₂	同 80-6-2 ₁ ，沉淀在 120℃ 烘干	174.0	
80-6-4 ₁	见实验方法二-2-A	131.5	
80-6-4 ₂	同 80-6-4 ₁ ，沉淀在 120℃ 烘干	151.5	

1) $\mu\text{g}/\text{g}$ 复富为 $\mu\text{g}/\text{g}$ 复合富集剂的缩写，下同。

2) 仅对有代表性的富集铀量较高的几份富集剂的回收率做了测定。

表2 用二-1-B法制备的复合富集剂富集铀的结果

编 号	制 备 方 法	铀 浓 度 ($\mu\text{g/g}$ 复富)	备 注
80-4-1 ₁	见实验二-2-C	165.5	回收率低于50% 同 上
80-4-1 ₂	同80-4-1 ₁ , 沉淀在120℃烘干	199.0	
80-4-11 ₁	见实验方法二-2-A	187.5	
80-4-11 ₂	同80-4-11 ₁ , 沉淀在120℃烘干	222.5	
80-4-13 ₁	同80-4-11 ₁	185.0	
80-4-13 ₂	同80-4-13 ₁ , 沉淀在120℃烘干	211.5	
80-6-3 ₁	见实验方法二-2-A	148.5	
80-6-3 ₂	同80-6-3 ₁ , 沉淀在120℃烘干	179.0	
80-4-12 ₁	见实验方法二-2-C	125.0	
80-4-12 ₂	同80-4-12 ₁ , 沉淀在120℃烘干	118.0	
80-6-5 ₁	见实验方法二-1-B和二-2-A	137.5	
80-6-5 ₂	同80-6-5 ₁ , 沉淀在120℃烘干	164.0	
80-6-7 ₁	见实验方法二-1-B和二-2-A	179.0	
80-6-7 ₂	同80-6-7 ₁ , 沉淀在120℃烘干	194.5	

表3 用二-1-C法制备的复合富集剂富集铀的结果

编 号	制 备 方 法	铀 浓 度 ($\mu\text{g/g}$ 复富)	备 注
80-4-9 ₁	见实验方法二-1-C	169.5	回收率低于50%
80-4-9 ₂	同80-4-9 ₁ , 沉淀在120℃烘干	167.5	
80-4-10 ₁	除 MnO_2 洗至无 SO_4^{2-} 外, 其余条件均同80-4-9 ₁	205.5	
80-4-10 ₂	同80-4-10 ₁ , 沉淀在120℃烘干	192.5	

可以看出, 先将制得的二氧化锰转移入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中, 然后再沉淀氢氧化铝所制得的复合富集剂, 其富集铀量比其它几种(表2—3)方法所制得的富集剂的高些。这可能是由于二氧化锰在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中浸泡一昼夜后, Al^{3+} 均匀地扩散并附着在二氧化锰胶粒的表面上, 所生成的氢氧化铝沉淀主要是无定形成分, 从而有可能增加了复合富集剂有效的比表面和孔径, 有利于铀的富集。这是从氢氧化铝在复合富集剂中可能起主要作用来解释的。实际情况是否这样, 有待于深入研究。

3. 为对纯二氧化锰及软锰矿与二-1-B中制备的复合富集剂进行比较, 我们用三种方法制备的二氧化锰及用不同方法处理的软锰矿

直接进行通海水富集铀试验, 结果证明, 纯二氧化锰和软锰矿在我们的实验条件下均不富集铀。

4. 将由纯二氧化锰所制备的复合富集剂与由软锰矿所制备的进行比较, 富集铀量前者高于后者(见表4)。一般说来, 纯二氧化锰的比表面比软锰矿大, 比较容易吸附 Al^{3+} , 所以当生成的氢氧化铝沉淀制成复合富集剂后增加了有效的比表面和孔径, 有利于铀的富集。

5. 我们用复合富集剂富集铀, 在装置为离子交换柱和海水不经过滤的条件下, 富集铀量以复合富集剂回收率较高者来看, 可达200微克铀/克复富; 而日本是在实验室内用三角烧杯进行理想的铀的富集试验, 最高富集铀量

表4 软锰矿与氢氧化铝复合的富集剂富集铀的结果

编号	制备方法	铀浓度 ($\mu\text{g/g}$ 复富)
80-6-8 ₁	见实验方法二-2-C	111.5
80-6-8 ₂	同80-6-8 ₁ , 沉淀在120℃烘干	102.5

为280微克铀/克复富, 与之相比, 我们的试验条件更接近于实际。

6. 用上述三种方法制备的二氧化锰与氢氧化铝复合的富集剂的制备还需进一步探索最佳条件, 以较全面地对每种方法加以评价。

在用三种方法制备的二氧化锰与氢氧化铝复合的富集剂中, 以用 H_2O_2 加 KMnO_4 溶液制备的二氧化锰与氢氧化铝复合的富集剂富集铀后的回收率较高, 可达80%, 富集铀量可达200微克铀/克复富。较比日本的氢氧化铝-活

性炭复合富集剂, 我们的通水装置和通水试验条件更接近于实际, 实用意义较大。

参 考 文 献

- [1] 海水提铀汇编编辑组, 1980。海水提铀汇编。209—211页。
- [2] 仁宫章夫、管坡和彦、藤井绫子, 1971。工业化学 74(7): 1486。
- [3] 管坡和彦、加藤俊作、藤井绫子等, 1976。日本海水学会志, 30(1): 47—49。
- [4] 卡尔雅金, Ю. В., И. И. 安捷洛夫, 1958。无机化学试剂手册。355—356页。
- [5] Wong, K.W., G.S., Brown, V. E., Noshkin, 1978. *J. Radioanal. Chem.* 42(1): 7—15。

CONCENTRATION OF URANIUM FROM SEAWATER I. THE PREPARATION OF ALUMINIUM HYDROXIDE MANGANESE DIOXIDE COMPOSITE AND ITS CONCENTRATION FACTOR

Zhou Zhonghuai, Xu Lijun and Liu Xingjun
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Abstract

Aluminium hydroxide-manganese dioxide composite was prepared in ways. It was found that the composite concentrating agent prepared with H_2O_2 and KMnO_4 is better than those by other methods in absorbability of uranium. The recovery of uranium by this composite agent is about 80%. The concentrating capacity of the composite agent for uranium from seawater is 200 $\mu\text{g/g}$ composite agent after 15 days. Posite agent are better than those of aluminium hydroxide-active carbon composite concentrating agent prepared by Japanese. Our concentrating apparatus possesses.

